

007030882

WPI Acc No: 1987-030879/ 198705

Impregnating spray for leather and textile - contg. fluorocarbon resin, polyacrylate hydrophobising agent, solvent and propellant

Patent Assignee: WERNER & MERTZ GMBH (CHFW)

Inventor: PETER H J

Number of Countries: 011 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 210656	A	19870204	EP 86110532	A	19860730	198705 B
DE 3527299	A	19870205	DE 3527299	A	19850730	198706
EP 210656	B	19901024			199043	
DE 3675099	G	19901129			199049	

Priority Applications (No Type Date): DE 3527299 A 19850730

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; A3...8741; FR 1449106; GB 1147169; No-SR.Pub; US 3256230; US 3282905

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 210656 A G 23

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

EP 210656 B

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Abstract (Basic): EP 210656 A

An impregnating spray for leather and textiles contains (A) an active agent consisting of (a) a fluorocarbon resin, (b) water and/or a water-miscible solvent, (c) a hydrophobising agent based on polyacrylates, and opt. (d) auxiliaries, and (B) water-miscible or emulsifiable propellant(s). The hydrophobising agent is a (co)polymer of a (meth)acrylic acid ester, and the amt. of 0.1-2 wt.% w.r.t. active agent. The agent may contain, or be free from, solvent or be an aq. dispersion.

USE/ADVANTAGE - The spray gives a stronger hydrophobising action, without toxic inhalation properties. Relatively low concns. of polyacrylate are used, and only a small amt. of solids is deposited on the leather. The fluorocarbon resin and the polyacrylate have a synergistic effect. The spray can be used on leather surfaces, e.g. shoes, clothing and furniture, and on textiles, e.g. clothing, tents, tarpaulins and umbrellas, and on paper.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 210656 B

An impregnating spray for leather and textiles contains (A) an active agent consisting of (a) a fluorocarbon resin, (b) water and/or a water-miscible solvent, (c) a hydrophobising agent based on polyacrylates, and opt. (d) auxiliaries, and (B) water-miscible or emulsifiable propellant(s). The hydrophobising agent is a (co)polymer of a (meth)acrylic acid ester, and the amt. of 0.1-2 wt.% w.r.t. active agent. The agent may contain, or be free from, solvent or be an aq. dispersion.

USE/ADVANTAGE - The spray gives a stronger hydrophobising action, without toxic inhalation properties. Relatively low concns. of polyacrylate are used, and only a small amt. of solids is deposited on the leather. The fluorocarbon resin and the polyacrylate have a synergistic effect. The spray can be used on leather surfaces, e.g. shoes, clothing and furniture, and on textiles, e.g. clothing, tents, tarpaulins and umbrellas, and on paper. (23pp Dwg.No.0/0)

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 210 656
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86110532.8

(51) Int. Cl.⁴: **C 14 C 9/00**
D 06 M 15/19

(22) Anmeldetag: 30.07.86

(30) Priorität: 30.07.85 DE 3527299

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/6

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: Werner & Mertz GmbH
Ingelheimstrasse 1-3
D-6500 Mainz 1(DE)

(72) Erfinder: Peter, Hans-Joachim, Dr.
Goldregenstrasse 36
D-6500 Mainz 21(DE)

(74) Vertreter: Zumstein, Fritz, Dr. et al,
Dr. F. Zumstein Dr. E. Assmann Dipl.-Ing. F. Klingseisen
Bräuhäusstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

(54) Imprägnierspray mit Hydrophobierverstärkung für Leder und Textilien sowie dessen Verwendung.

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Imprägnierspray für Leder und Textilien auf der Grundlage von Fluorcarbonharzen, Lösungsmitteln und Treibmitteln, das durch die zusätzliche Anwesenheit von Polyacrylat-Hydrophobiermitteln gekennzeichnet ist.

EP 0 210 656 A2

- 2 -

Imprägnierspray mit Hydrophobierv Verstärkung für Leder und
Textilien sowie dessen Verwendung

Beschreibung

Technischer Hintergrund

Die europäische Anmeldung 84113475.2 betrifft ein neuartiges Imprägnierspray für Leder und Textilien, das vor allem für die Behandlung wasserempfindlicher Materialien vorgesehen ist. Aufgrund seiner neuartigen Zusammensetzung ist dieses Imprägnierspray physiologisch unbedenklich; Schädigungen der Atemwege, wie sie bei früher bekannten Zusammensetzungen festgestellt wurden, können bei dem Imprägnierspray gemäß dieser Anmeldung nicht mehr auftreten. Es eignet sich daher in besonderer Weise für den Endverbraucher, der die Leder und Textilien selbst behandelt.

Die Imprägniersprays gemäß Anmeldung 84113475.2 erweisen sich als bewährte Produkte und erfüllen in den meisten Fällen die gestellten Anforderungen in befriedigender Weise. Jedoch gibt es bei der großen Vielzahl der in der Praxis vorkommenden Ledertypen mit den unterschiedlichsten Eigenschaften mitunter einige Ledersorten, deren Behandlung mit dem Imprägnierspray gemäß Hauptanmeldung nicht in vollständigem Maße befriedigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Imprägnierspray bereitzustellen, das eine verstärkte Hydrophobierwirkung aufweist, ohne anderweitige

Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Dabei war gleichzeitig auch zu berücksichtigen, daß die angestrebte Verstärkung der Hydrophobierwirkung nicht etwa mit einer Verschlechterung der inhalationstoxikologischen Eigenschaften einhergeht.

Zur Erreichung dieses Ziels hätte man an sich daran denken können, die Konzentrationen der imprägnierenden Bestandteile im Imprägnierspray der genannten älteren Anmeldung über das übliche Maß hinaus zu erhöhen. Dies bringt jedoch zum Teil

bedeutende Nachteile mit sich: Die Oberflächen von Glattledern können unansehnlich werden; glänzende Oberflächen können matt werden; ein Auspolieren ist oft nicht möglich, da der Belag klebrig wird. In bestimmten Fällen können schmierige Rückstände entstehen, die neben einer Glanzminderung auch eine verstärkte Schmutzanhaftung mit sich bringen; weitere Nachteile, die auftreten, sind Ansammlungen der Feststoffe, besonders an der Lederoberfläche (und hier wiederum in den Knickfalten der Schuhe), die vor allem beim Gehen verstärkt in Erscheinung treten. Bei Rauhledern (Velourledern, Nubukledern) können mit solch ungeeigneten Zusammensetzungen die Oberflächen verhärten und rauh werden; der gewünschte weiche, samtartige Griff geht verloren. Die an sich denkbare Maßnahme, mittels größerer Mengen an imprägnierenden Bestandteilen die Hydrophobierwirkung des Imprägniersprays gemäß Anmeldung 84113475.2 zu verstärken, mußte also ausscheiden.

Erfindungsgegenstand

Überraschenderweise hat die Anmelderin nun festgestellt, daß mit einer an sich bekannten Art von Produkten die gestellte Aufgabe - Verstärkung der Hydrophobierwirkung - gelöst werden kann, ohne daß die vorstehend erwähnten Nachteile eintreten: Bei Einsatz von Polyacrylaten erfolgt, wie die Anmelderin festgestellt hat, im Zusammen-

wirken mit den Fluorcarbonharzen eine ausgesprochen synergistische Hydrophobierverstärkung!

Dieser Verstärkungsmechanismus tritt bereits beim Vorhandensein relativ geringer Polyacrylatkonzentrationen ein. Dem Leder werden auf diese Weise nur wenig Feststoffanteile zugeführt, die nicht die oben erwähnten Nachteile nach sich ziehen.

Dieser Befund des synergistischen Zusammenwirkens von Polyacrylaten und Fluorcarbonharzen im Sinne einer verstärkten Hydrophobierwirkung, ist völlig unerwartet und läßt sich durch Versuche belegen.

Die vorliegende Anmeldung betrifft somit eine Ausgestaltung des Imprägniersprays gemäß Anmeldung 84113475.2 mit dem Ziel, diesem eine verstärkte Hydrophobierwirkung zu verleihen. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist deshalb ein

Imprägnierspray für Leder und Textilien, enthaltend

- (A) einen Wirkstoff, der aus
 - (a) Fluorcarbonharzen,
 - (b) einem Lösungsmittel (LA) aus der Gruppe Wasser und/oder einem mit Wasser mischbaren Lösemittel (LW) sowie gegebenenfalls
 - (c) Hilfsstoffen besteht, und
- (B) ein oder mehrere mit Wasser mischbare oder emulgierbare Treibmittel,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Wirkstoff (A) als obligatorische Komponente noch ein Hydrophobiermittel auf Polyacrylatbasis enthält.

Als Beispiele für geeignete Polyacrylat-Hydrophobiermittel sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäureestern

und Methacrylsäureestern zu nennen. Im Handel wird hierfür eine große Zahl verschiedener Acrylatharz-Typen angeboten.

Derartige Polyacrylat-Hydrophobiermittel können lösungsmittelfrei oder lösungsmittelhaltig sein; ferner können sie auch in Form wäßriger Dispersionen vorliegen.

Als Polyacrylatzusätze für das erfindungsgemäße Imprägnierspray mit verstärkter Hydrophobierwirkung sind beispielsweise zu nennen:

festen thermoplastischen Acrylharze und thermoplastischen Acrylatlösungsmittelpolymere; insbesondere Methylmethacrylate, Ethylmethacrylate, ^{Butylmethacrylate} und Isobutylmethacrylate, die jeweils als Homo- oder Copolymere vorliegen können. Solche Polymere werden im Handel angeboten; sie können lösungsmittelfrei oder lösungsmittelhaltig sein. Beispiele für im Handel erhältliche Produkte sind Plexigum N 742 (Äthylmethacrylat, fest); Plexigum P 28 (i-Butylmethacrylat, fest); Plexigum N 80 (Äthylmethacrylat, fest); Plexisol P 550 (Butylmethacrylat, gelöst in Benzin); Plex 8681 F (Äthylmethacrylat, fest); Synthacryl SC 124 (Methacrylsäureester-Copolymer, gelöst in Benzin); Neocryl B 700 (i-Butylmethacrylat, fest); Neocryl B 705 (i-Butylmethacrylat-Copolymer, fest); Neocryl B 722 (Äthylacrylat/Methylmethacrylat, fest); Neocryl B 731 (i-Butylmethacrylat-Copolymer, fest); Neocryl B 811 (Methylmethacrylat, fest); Neocryl V 700-50 (i-Butylmethacrylat, in Benzin); Neocryl V 731-50 (i-Butylmethacrylat-Copolymer, in Benzin).

Die vorstehend genannten festen thermoplastischen Acrylharze und thermoplastischen Acrylatlösungsmittelpolymere sind insbesondere für wasserfreie Imprägnierspray-Formulierungen geeignet.

Im Falle wasserhaltiger Imprägnierspray-Formulierungen setzt man vor allem wäßrige Acrylatdispersionen als Polyacrylatzusätze ein, um die Hydrophobierwirkung zu verstärken. Auch solche wäßrigen Acrylatdispersionen werden in breitem Umfang im Handel angeboten. Als Beispiele wäßriger Acrylatdispersionen, wie sie erfindungsgemäß eingesetzt werden können, seien genannt: Acrym 02 (Acrylcopolymerisat, wäßrige Dispersion); Acrym 32 (Acrylcopolymerisat, wäßrige Dispersion); Acrym 37 (Acrylpolymerisat, wäßrige Dispersion); Neocryl A 26-C (Acrylpolymerisat, wäßrige Dispersion); Neocryl A 401 (Acrylpolymerisat, wäßrige Dispersion); Neocryl A 349 (Acrylpolymerisat, wäßrige Dispersion); Neocryl NH 20 (Acrylpolymerisat, wäßrige Dispersion).

Die Mengen der Polyacrylate, die in dem erfindungsgemäßen Imprägnierspray als Hydrophobierverstärker eingesetzt werden, sind verhältnismäßig gering. Bewährt haben sich Acrylpolymerisat-Mengen von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Wirkstoffrezeptur (A). Besonders bewährt haben sich Acrylpolymerisat-Mengen von 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf Wirkstoff (A).

Die weiteren Bestandteile des erfindungsgemäßen Imprägniersprays entsprechen im wesentlichen den Komponenten, wie sie in der oben genannten Anmeldung 84113475.2 beschrieben sind.

Die in dem Wirkstoff (A) vorhandenen Fluorcarbonharze (a) sind die üblichen, wie sie von mehreren Firmen zur hydrophobierenden Ausrüstung von Leder und Textilien angeboten werden. Insbesondere sind solche hydrophobierenden Fluorcarbonharze zu nennen, die mit Wasser und/oder Alkoholen verdünnbar sind, insbesondere solche, die mit Wasser und/oder Alkoholen Lösungen oder über längere Zeit

stabile Emulsionen bzw. Dispersionen bilden. Dabei versteht man auf diesem Gebiet unter "längere Zeit stabil" im allgemeinen übliche Standzeiten dieser Produkte, von z.B. bis zu 3 Jahren. Im Zusammenhang mit solchen bekannten hydrophobierenden Perfluorverbindungen sind zu nennen langkettige Perfluorcarbonsäuren, Perfluoralkansulfonsäuren, Perfluoralkansulfonsäurefluoride bzw. davon abgeleitete Polymerisate auf der Basis fluorhaltiger (Meth)-acrylsäureester, ferner Produkte auf Basis fluor-aliphatischer Verbindungen mit salzbildenden Aminogruppen (vgl. z.B. DE-AS 11 96 183, DE-AS 10 72 612 sowie EP-A-102 690). Als Vertreter von im Handel befindlichen Produkten (meistens als Dispersionen oder Lösungen) sind zu nennen, wobei in Klammern jeweils der Feststoffgehalt in Gewichtsprozent angegeben ist: FC 208 (ca. 30 %); FC 213 (20 %); FC 214 (20 %); FC 217 (20 %); FC 218 (36 %); FC 228 (27 %); FC 229 (20 %); FC 232 (30 %); FC 247 (30 %); FC 270 (18 %); FC 310 (15 %); FC 326 (40 %); FC 390 (10 %); FC 453 (20 %); FC 461 (30 %); FC 3000 (3 %); Foraperle C 305 (25 %); Foraperle P 300 (17 %); Foraperle T 140 (30 %); Foraperle T 145 (25 %); Foraperle T 355 (30 %); Foraperle T 344 (31 %); Foraperle 1190 (28 %); Foraperle T 430; Foraperle B 244; Foraperle B 208; Foraperle 333; Xeroderm DH 471763 (100 %); Nuva F (ca. 20 %); Nuva FH (ca. 25 %). Besonders bevorzugt unter diesen Produkten sind FC 228, FC 3000 sowie Foraperle P 300 und C 305.

Das weiterhin vorhandene (b) Lösungs- oder Verdünnungsmittel (LA) ist ausgewählt aus der Gruppe: Wasser, bevorzugt deionisiertes Wasser; einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (LW); und Mischungen von Wasser mit (LW). Als Lösemittel (LW), allein oder in Mischung mit Wasser, haben sich mit Wasser mischbare Alkohole, insbesondere ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohole, bewährt; bevorzugt handelt es sich dabei um C₁-C₆-Alkohole, wie z.B. Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol; ferner Glykole, wie z.B. Ethylenglykol, aber auch mit Wasser mischbare Ketone sind als Lösemittel (LW) geeignet, wie z.B. Aceton.

In dem Wirkstoff (A) können außer den genannten Komponenten (a) und (b) gegebenenfalls noch die bei derartigen Imprägniersprays üblichen Hilfsstoffe (c) vorhanden sein, wie sie in der zweiten älteren EP-Anmeldung 85113338.9 beschrieben sind.

Als derartige Hilfsstoffe sind zunächst übliche Lederpflegezusätze zu nennen, wie sie verwendet werden, um dem Imprägnierspray eine Pflegewirkung zu verleihen. Beispiele für solche Pflegekomponenten sind: Wachse (z.B. Naturwachse, modifizierte Montanwachse, PE-Wachse, Paraffine); Silikone (z.B. Dimethylpolysiloxane, aminofunktionelle Polysiloxane und ähnliches); Öle und Fette (Trane, Wollfett, Nerzöl, Lanolin); Farbstoffe (gelöste Farbstoffe, organische und anorganische Pigmentfeinteile, anorganische und organische Farbpigmente).

Derartige Zusätze für die Lederpflege sind zweckmäßig in üblicher Weise in Wasser und/oder Alkohol dispergiert bzw. emulgiert (da sie meistens nicht selbst wasser- oder alkohollöslich sind). Als geeignete Emulgatoren sind beispielsweise zu nennen: nichtionische Emulgatoren, wie Polyglykoläther von Fettalkoholen und/oder Alkylphenolen (z.B. Emulgator 2106); anionische Emulgatoren, wie Aminsäure Salze höherer Fettsäuren (z.B. Morpholinstearat); kationische Emulgatoren, wie quartäre Alkylammoniumsalze (z.B. Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid).

Dabei können die Wachseemulsionen im Prinzip aus üblichen Naturwachsen, modifizierten Montanwachsen, oxidierten Polyäthylenwachsen oder Paraffinen in an sich bekannter Weise mit Emulgatoren (nichtionisch, anionisch, kationisch) hergestellt werden. Die Wachsauswahl erfolgt in üblicher Weise nach den anwendungstechnischen Erfordernissen, wie Glanzgabe, Härte und Flexibilität des

Wachsfilmes in Verbindung auch mit den anderen Ingredienzen. Über Wachse und ihre Emulsionen, deren Herstellung und Eigenschaften geben viele Firmenschriften der Wachshersteller umfassend Auskunft. Es gibt auch einige Hersteller, die fertigkonfektionierte Wachse emulsionen anbieten. Als Beispiele sind zu nennen:

1. Emulsionen mit Naturwachsen

anionisch

15,5 % Carnaubawachs

2,5 % Olein spez.

3,2 % Morpholin

Rest Wasser

2. Emulsionen mit modifizierten Montanwachsen

anionisch

15 % Hoechst-Wachs KSS

1 % Olein

1 % DEAMA

Rest Wasser

nichtionogen

10,5 % Hoechst-Wachs KSL

1,5 % Wachse emulgator 2106

Rest Wasser

3. Emulsionen mit Polyäthylenwachsen

anionisch

13,0 % OA-Wachs

2,0 % Olein

4,0 % DEAMA

Rest Wasser

nichtionogen

13 % Vesto-Wachs AS 1551

2 % Emulgator GFN
(Alkylphenoläthoxylat)

0,2 % Tributoxyäthylphosphat

Rest Wasser

Die verschiedenen Emulsionstypen können natürlich auch miteinander kombiniert werden, soweit eine Verträglichkeit aufgrund des ionogenen Charakters aller verwendeten Bestandteile gegeben ist.

Bei dem wie oben genannten, gegebenenfalls erfolgenden Einsatz von Silikon als Lederpflegezusätze, werden gewöhn-

lich Silikonöle verwendet, um die Wasserabweisung zu verbessern, die Polierbarkeit zu erleichtern, die Flexibilität des Pflegefilms zu optimieren und der Lederoberfläche einen tieferen Glanz zu verleihen. Gebräuchlich und üblich sind Polymethylsiloxane niederer, mittlerer und höherer Viskosität (z.B. Baysilon M 100, M 500, M 10 000) sowie Polymethylsiloxanderivate mit z.B. aminofunktionellen Gruppen (z.B. Baysilone OF 4061; Silikonöl SLM 50349). Diese Produkte sind wasserunlöslich und müssen für den Einsatz in wäßrigen Formulierungen in üblicher Weise in Wasser emulgiert werden. Hierzu können Silikontenside, wie z.B. Dow Corning Q 2 3225 C, verwendet werden. Von mehreren Herstellern werden auch wäßrige Silikonölemulsionen auf Basis von Polymethylsiloxanen und verschiedenen Derivaten angeboten. Im folgenden sind beispielhaft einige Silikonemulsionstypen angeführt: LE-467 HS Union Carbide, E 22 Wacker-Chemie, AN 2553 Goldschmidt (anionisch); 347 Dow Corning, 7274 Dow Corning - aminofunktionell - , E 10 Wacker-Chemie (nichtionisch); 929 Dow Corning - aminofunktionell - , VP 1019 Wacker-Chemie - aminofunktionell - (kationisch).

Für wasserfreie Formulierungen können reaktive Silikontypen eingesetzt werden, wie z.B. Tegosivin LHZ der Fa. Goldschmidt.

Weitere Pflegezusätze können gereinigte und stabilisierte Wollfettderivate (Lanoline) sein, die die Oberfläche der behandelten Leder verbessern und zur Abstimmung der Eigenschaften in Pflegemitteln eingesetzt werden. Werden wasserlösliche Lanoline benötigt, stehen äthoxylierte Typen (z.B. Aqualosetypen der Golden Dawn Company) zur Verfügung. Auch wird in letzter Zeit in Pflegemitteln oft raffiniertes Nerzöl verwendet, das mit den üblichen Emulgatoren wassermischbar gemacht werden muß.

Für die komplette Pflege von Ledergegenständen ist ab und zu eine Farbauffrischung erforderlich. Diese kann man erreichen, indem man die Aerosolwirkstoffe mit wasserlöslichen bzw. wasserdispergierenden Farbstoffen bzw. Farbpigmenten versetzt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Farbstoffe zusammen mit den Pflege- und Imprägniermitteln eine genügende Trocken- und Naßreibechtheit aufweisen. Diese Voraussetzung wird erfüllt durch feindispergierte organische und/oder anorganische Pigmentpräparationen, wie z.B. Melustralfarben, Helio-Echtfarben oder Corial-Echtfarben. Die meisten dieser Farbpigmente sind auch als Feinteigpräparationen im Handel. Zum Einfärben der obengenannten Imprägnier-/Pflegewirkstoffe können auch Metallkomplexfarbstoffe Verwendung finden, z.B. Irgadermfarben, Levaderm-Farben, Bayderm-Farben. Alkoholische Wirkstoffe können mit Sudanfarben gefärbt werden.

Durch entsprechende Abmischung der Grundfarben können alle vorkommenden Farbnuancen eingestellt werden.

Als weitere Hilfsstoffe (c), die gegebenenfalls in dem Wirkstoff (A) des erfindungsgemäßen Imprägniersprays vorhanden sein können, sind übliche Korrosionsschutzmittel (Korrosionsinhibitoren) für Weißblech- und Aluminiumdosen zu nennen. Beispiele hierfür sind: Natriumbenzoat; Dinatriumhydrogenphosphat; Vircopet 20, 30 und 40; Deriphat 151 C; Rewo B 3010; Sarcosyl NL 97; Dehyquart SP. Außerdem können im Wirkstoff (A) auch noch Riechstoffe (Parfüms) der auf diesem Gebiet üblichen Art vorhanden sein, wie z.B. Wasser-, Lösemittel- und Treibmittel-, insbesondere DME-beständige Parfümöle. Als gegebenenfalls vorhandene Hilfsstoffe (c) sind auch noch übliche Antischaummittel zu erwähnen.

Das in dem erfindungsgemäßen Imprägnierspray vorhandene,

mit Wasser mischbare oder emulgierbare Treibmittel (B) ist ebenfalls in der oben genannten Anmeldung 84113475.2 erläutert. Vorteilhaft handelt es sich bei (B) um ein verflüssigtes Treibmittel, wie z.B. Dimethylether (DME). Ist dieses Treibmittel (DME) in Kombination mit einem Lösungsmittelsystem (LA) aus Wasser und/oder einem mit Wasser mischbaren Alkohol, insbesondere Äthanol oder Isopropanol, vorhanden, dann bildet sich in dem Imprägnierspray ein binäres bzw. ternäres System aus DME, Wasser und/oder Alkohol aus, das innerhalb der bekannten Mengenbereiche in Form einer einheitlichen Phase vorliegt. Im Falle einer Kombination von DME mit Wasser und/oder Alkohol (z.B. Äthanol oder Isopropanol) ist daher das Mengenverhältnis dieser Stoffe bevorzugt derart, daß die bekannte Mischungslücke zwischen DME und Wasser (vgl. Seite 18 des Prospekts der Aerofako B.V., Holland, "DME Pure, NEW AEROSOL PROPELLANT", September 1983) vermieden wird. Als Treibmittel (B) kann auch ein verflüssigtes (mit Wasser nicht mischbares aber) emulgierbares Treibmittel, wie z.B. Propan, Butan oder Difluordichlormethan, vorliegen. Als Treibmittel (B) können aber auch komprimierte, mit Wasser mischbare Treibmittel vorhanden sein, wie z.B. Kohlendioxid; als weitere Beispiele komprimierter Treibmittel sind Stickstoff und Distickoxid zu nennen.

Die Menge des Wirkstoffs (A) im erfindungsgemäßen Imprägnierspray kann je nach seiner Art und nach der Art des vorhandenen Treibmittels (B) variieren. Im allgemeinen liegen 30 bis 70 Gew.-% an Wirkstoff (A) (bezogen auf die fertige Abfüllrezeptur) vor. Besonders bewährt hat sich eine Wirkstoffmenge von 40 bis 65 Gew.-%.

Die Menge des vorhandenen Treibmittels (B) kann ebenfalls variieren. Sie liegt gewöhnlich bei 70 bis 30 Gew.-%, be-

vorzugt bei 60 bis 35 Gew.-%, im Falle eines verflüssigten Treibmittels, wie z.B. Dimethyläther, Propan oder Butan. Auch können zusätzlich komprimierte Treibmittel, wie z.B. Kohlendioxid, eingesetzt werden; ihre Menge (in der fertigen Abfüllrezeptur) beträgt dann 0 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%.

Die Mengen der Bestandteile (Komponenten) (a), (b) und (c), aus denen der Wirkstoff (A) zusammengesetzt ist, können in Bereichen variieren. Vorteilhaft besitzt der Wirkstoff (A) (d.h. die Wirkstoffrezeptur) die nachstehend angegebene Zusammensetzung, wobei die Menge der Komponenten jeweils in Gew.-%, wiederum bezogen auf die Wirkstoffrezeptur, angegeben ist:

Im Falle eines Wirkstoffs ohne Lederpflegezusätze

Fluorcarbonharz (Feststoff)	0,1 - 2,0, bevorzugt 0,2 - 1,5
Acrylpolymerisat (Feststoff)	0,1 - 2,0, bevorzugt 0,2 - 1,5
Lösemittel (LW)	6 - 98, bevorzugt 12 - 98
Wasser	0 - 98, bevorzugt 0 - 65
ggfs. Korrosionsinhibitor	0 - 0,5, bevorzugt 0,1 - 0,4
ggfs. Parfüm	0 - 0,5, bevorzugt 0 - 0,3

Im Falle eines Wirkstoffs mit Pflegezusätzen

Fluorcarbonharze (Feststoff)	0,1 - 2,0, bevorzugt 0,2 - 1,5
Acrylpolymerisat (Feststoff)	0,1 - 2,0, bevorzugt 0,2 - 1,5
Lösemittel (LW)	6 - 98, bevorzugt 12 - 98
Wasser	0 - 98, bevorzugt 0 - 65
Wachse	0 - 5, bevorzugt 0,5 - 3
Silikone	0 - 5, bevorzugt 0,2 - 4
Öle/Fette (Lanolin/Nerzöl)	0 - 5, bevorzugt 0 - 4
Emulgatoren	0 - 1, bevorzugt 0,1 - 0,8
ggfs. Korrosionsinhibitor	0 - 0,5, bevorzugt 0,1 - 0,4
ggfs. Parfüm	0 - 0,5, bevorzugt 0 - 0,3
ggfs. Farbstoffe	0 - 5, bevorzugt 0 - 3

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung des vorstehend erläuterten erfindungsgemäßen Imprägniersprays zur Behandlung von Leder und Textilien. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Imprägniersprays erfolgt in gleicher Weise wie bei den bekannten Aerosol-Imprägniermitteln auf die zu behandelnden Oberflächen von Leder, z.B. Schuhen, Lederbekleidung, Ledermöbeln usw., oder von Textilien, z.B. Bekleidung, Zelten, Planen, Schirmen etc. Auch zur Imprägnierung vorgesehene Papierflächen lassen sich erfindungsgemäß behandeln.

Wie weiter oben erwähnt, erfolgt zwischen den Fluorcarbonharzen und der erfindungsgemäß zusätzlich vorhandenen Polyacrylat-Komponente ein funktionelles Zusammenwirken in dem Sinne, daß diese Kombination zu einer überraschend synergistischen Hydrophobierverstärkung führt. Dieser Synergismus tritt bereits bei relativ geringen Acrylpolymerisat-Mengen, wie vorstehend angegeben, ein. Er kommt dadurch zum Ausdruck, daß bei gleichbleibender Fluorcarbonharz-Menge der Hydrophobiereffekt durch den Zusatz von Acrylatharzen überproportional gesteigert werden kann; ferner ist es auch möglich, die Fluorcarbonharz-Menge zu verringern und gleichzeitig den Hydrophobiereffekt durch den Zusatz von Acrylatharzen zu kompensieren oder überzukompensieren. Ein derartiges funktionelles Ineinandergreifen von Fluorcarbonharz-Komponente und Acrylatharz-Komponente stellt ein völlig unerwartetes Phänomen dar. Im einzelnen wird auf den untenstehenden Versuchsbericht verwiesen. Dabei ist auch im vorliegenden Fall, ähnlich wie in der genannten Anmeldung 84113475.2, auf den besonderen Vorteil der toxikologischen Verträglichkeit hinzuweisen. So ergaben auch im vorliegenden Fall inhalationstoxikologische Untersuchungen erfindungsgemäßer, d.h. acrylatenthaltender Rezepturen, daß keine LC₅₀-Werte festgestellt werden konnten, und zwar auch bei solchen Rezepturen, die Farb-

stoffe (als Hilfsstoff (c)) enthielten. Die toxikologischen Prüfungen wurden gemäß der im OECD-Protokoll 403 beschriebenen Methode durchgeführt. Diese tierexperimentelle Untersuchung gestattet es, akute inhalationstoxikologische Daten zu erhalten, die sich im LC₅₀-Wert an Ratten bei vierstündiger Exposition ausdrücken (LC-letale Inhalationskonzentration bei 50 % der Versuchstiere). Erfindungsgemäße Rezepturen zeigten selbst bei der sehr hohen Konzentration von 50 g/m³ keine Mortalitätsraten (höhere Konzentrationen sind nach der genannten OECD-403-Methode technisch nicht durchführbar).

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne ihre Anwendung zu beschränken. Dabei stellen die genannten Zahlenangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf die Wirkstoffrezeptur bzw. bezogen auf die Abfüllrezeptur, dar.

B e i s p i e l, 1

Dieses Beispiel erläutert erfindungsgemäße Imprägniersprays, deren Wirkstoffe (A) (Wirkstoffrezepturen) keine Lederpflegezusätze enthalten.

a) Wirkstoffrezepturen (Wirkstoff A)	I	II	III	IV
Foraperle P 300(Feststoff)	1,5	-	-	-
FC 228 (Feststoff)	-	1,0	-	-
Foraperle 333 (Feststoff)	-	-	1,5	-
FC 3000 (Feststoff)	-	-	-	0,3
Plexigum P 28(Feststoff)	0,3	-	-	-
Neocryl B 731	-	-	-	0,5
Neocryl A 26-C (Feststoff)	-	1,0	1,5	-
Alkohol vergällt	97,7	-	91,7	-
Isopropanol	-	35,0	-	99,1
Wasser dest.	-	62,8	5,0	-
Na-benzoat	-	0,2	0,3	-
B 3010	0,3	-	-	-
Parfüm	0,2	-	-	0,1

b) Abfüllrezepturen

Wirkstoff I	60,0	-	-	-
Wirkstoff II	-	50,0	-	-
Wirkstoff III	-	-	60,0	-
Wirkstoff IV	-	-	-	65,0
Propan/Butan 2,7 bar	20,0	-	-	35,0
DME	-	50,0	35,0	-
Kohlendioxid	-	-	5,0	-
F 11/12 10 : 90	20,0	-	-	-

B e i s p i e l 2

Dieses Beispiel erläutert erfindungsgemäße Imprägniersprays, deren Wirkstoffe (A) (Wirkstoffrezepturen) Lederpflegezusätze enthalten.

a) Wirkstoffrezepturen (Wirkstoff A)	V	VI	VII
Foraperle P 300	1,0	-	-
FC 228	-	1,0	-
Foraperle 333	-	-	1,2
Äthanol, vergällt	Rest	-	-
Isopropanol	-	35,0	35,0
Wasser, dest.	-	Rest	Rest
Bienenwachs	-	-	0,2
KSL-Wachs	-	0,6	-
PED-Wachs	-	0,8	-
Wachseulgator 2106	-	0,3	-
Morpholinstearat	-	-	0,2
Aqualose L 30	-	0,1	-
Baysilon M 500	0,5	0,5	-
Baysilon M 10000	1,0	-	-
Q 2 3225 C	-	0,5	-
Na-Benzoeat	-	0,2	-
B 3010	0,3	-	0,2
Parfüm	0,2	-	-
Plex 8681 F	0,5	-	-
Neocryl A 401	-	0,1	1,0
Acrym R 32	-	-	1,0
b) Abfüllrezepturen			
Wirkstoff V	60,0	-	-
Wirkstoff VI	-	50,0	-
Wirkstoff VII	-	-	60,0
Propan/Butan 2,7 bar	40,0	-	-
DME	-	50,0	35,0
Kohlendioxid	-	-	5,0

Die in den vorstehenden Beispielen genannten Wirkstoffrezepturen können jeweils auch in eingefärbter Form vorliegen, d.h. Farbstoffe enthalten. Nur beispielsweise seien einige Einfärberezepturen genannt:

a) Schwarz

Wirkstoff V	99,75 %
Sudanschwarz X 60	0,25 %

b) Mittelbraun

Wirkstoff VI	97,8 %
Bayderm A gelbbraun	1,0 %
Bayderm A dunkelbraun	1,0 %
Bayderm A rot	0,2 %

c) Hellbraun

Wirkstoff VII	99,54 %
Helioechtorange RNZ	0,08 %
Helioechtgelb GZ	0,36 %
Helioechtcarmine GZ	0,02 %

Versuchsbericht (Beleg des synergistischen Hydrophobier- effekts)

Die Prüfungen zur Bestimmung des Hydrophobiereffektes wurden nach DIN 53 338 "Bestimmung des Verhaltens gegenüber Wasser bei dynamischer Beanspruchung im Penetrometer" durchgeführt. Diese Norm ist speziell zur Prüfung von Ledern entwickelt worden.

Die aus dem Leder (nach DIN 53 302 Teil 1) herausgeschnittenen Probestücke wurden mit je 30 g der unten angegebenen Versuchsrezepturen A 1, A 2, A 3; B 1, B 2, B 3 und C 1, C 2, C 3 besprüht und über Nacht im klimatisierten Raum trocknen gelassen. Im Penetrometer wurden dann entsprechend DIN 53 338 die Wasserdurchdringungszeiten bestimmt.

Aus den folgenden Tabellen können die Versuchsrezepturen und die Wasserdurchdringungszeiten nach DIN 53 338 der einzelnen Versuche auf verschiedenen Ledertypen entnommen werden. Bei den angegebenen Wasserdurchdringungszeiten handelt es sich jeweils um Mittelwerte aus vier Messungen, wobei jeweils der höchste und niedrigste Wert gestrichen wurden.

Tabellen A a), B a) und C a): Bei den angeführten Versuchen handelt es sich bei den Ziffern A 1, B 1 und C 1 um Abfüllungen, die ausschließlich Fluorcarbonharze in steigenden Mengen (in Isopropanol gelöst) enthalten und (mit Propan/Butan) in Aerosoldosen abgefüllt sind. Die Abfüllungen A 2, B 2 und C 2 enthalten als Imprägniermittel nur Acrylate; Lösemittel und Treibgase sind analog A 1, B 1 und C 1. Unter A 3, B 3 und C 3 sind die Abfüllungen aufgeführt, die sowohl FC-Harz als auch Acrylate - in gleichen Anteilen wie zuvor - gleichzeitig enthalten.

In den Tabellen A b), B b) und C b) sind die Zeiten an-

gegeben, die das Wasser benötigt, um gemäß DIN 53 338 das entsprechende Leder zu durchdringen; unter A 3, B 3 und C 3 sind jeweils die Durchdringungszeiten der Kombination von Fluorcarbonharz und Acrylat angegeben. Diese übertreffen die Werte der Einzelmessungen deutlich.

Tabelle A a)

Versuch	A 1	A 2	A 3
FC 3000 (Feststoff)	0,15 %	-	0,15 %
Neocryl B 731	-	0,3 %	0,30 %
Isopropanol	99,85 %	99,7 %	99,55 %
Aerosolabfüllung: Wirkstoff A 1, A 2, A 3 je 50 %			
Propan/Butan 2,7 bar			50 %

Tabelle A b)

Wasserdurchdringungszeiten nach DIN 53 338

	Versuch A 1	A 2	A 3	Verstärkungs- Faktor
Veloursleder (Spalt)	6 Min	1,5 Min	14 Min	1,9
Naturleder vollnarbig	1,5 Min	2 Min	5 Min	1,4

Tabelle B a)

	Versuch B 1	B 2	B 3
FC 3000 (Feststoff)	0,3 %	-	0,3 %
Neocryl B 731 (Feststoff)	-	0,6 %	0,6 %
Isopropanol	99,7 %	99,4 %	99,1 %
Aerosolabfüllung: Wirkstoff B 1, B 2, B 3 je 50 %			
Propan/Butan 2,7 bar			50 %

Tabelle B b)

Wasserdurchdringungszeiten nach DIN 53 338

	Versuch B 1	B 2	B 3	Verstärkungs- faktor
Anilinleder, braun	4 Min	1 Min	8 Min	1,6
Veloursleder	15 Min	2 Min	27 Min	1,6

Tabelle C a)

	Versuch C 1	C 2	C 3
FC 3000 (Feststoff)	0,6 %	-	0,6 %
Neocryl B 731 (Feststoff)	-	1,2 %	1,2 %
Isopropanol	99,4 %	98,8 %	98,2 %
Aerosolabfüllung: Wirkstoff C 1, C 2, C 3	je 50 %		
Propan/Butan	2,7 bar 50 %		

Tabelle C b)

Wasserdurchdringungszeiten nach DIN 53 338

	Versuch C 1	C 2	C 3	Verstärkungs- faktor
Anilinleder, braun	6 Min	1,5 Min	18 Min	2,4
Naturleder vollnarbig	4 Min	2 Min	21 Min	3,5
Veloursleder	24 Min	2 Min	67 Min	2,6

Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß die Wasserdurchdringungszeiten, die mit Rezepturen ausschließlich auf Basis von Fluorchemikalien oder von Acrylpolymeren erzielt werden, im Falle der Kombination Fluorchemikalie/Acrylpolymeres deutlich (im Vergleich zu den additiv zu erwartenden Werten) übertroffen werden. Dabei resultieren in Abhängigkeit von den Rezepturen und den verwendeten Ledern um den Faktor 1,4 bis 3,5 günstigere Wasserdurchdringungszeiten. Diese überproportionale Verbesserung der Hydrophobierleistung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist überraschend und war nicht zu erwarten.

90/Si

WERNER & MERTZ GMBH, D-6500 MainzPatentansprüche

1. Imprägnierspray für Leder und Textilien, enthaltend
 - (A) einen Wirkstoff, der aus
 - (a) Fluorcarbonharzen,
 - (b) einem Lösungsmittel (LA) aus der Gruppe Wasser und/oder einem mit Wasser mischbaren Lösemittel (LW)
sowie gegebenenfalls
 - (c) Hilfsstoffen besteht, und
 - (B) ein oder mehrere mit Wasser mischbare oder emulgierbare Treibmittel,dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkstoff (A) als obligatorische Komponente noch ein Hydrophobiermittel auf Polyacrylatbasis enthält.
2. Imprägnierspray nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylat-Hydrophobiermittel in dem Wirkstoff (A) in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die Wirkstoffrezeptur, vorhanden ist.
3. Imprägnierspray nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylat-Hydrophobiermittel ein Homo- oder Copolymerisat von Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern ist.

4. Imprägnierspray nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylat-Hydrophobiermittel lösungsmittelfrei, lösungsmittelhaltig oder eine wäßrige Dispersion ist.
5. Verwendung eines in den vorstehenden Ansprüchen gekennzeichneten Sprays zur Behandlung von Leder und Textilien.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86110532.8

(51) Int. Cl.³: **C 14 C 9/00**
D 06 M 15/19

(22) Anmeldetag: 30.07.86

(30) Priorität: 30.07.85 DE 3527299

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/6

(89) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 14.10.87

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **Werner & Mertz GmbH**
Ingelheimstrasse 1-3
D-6500 Mainz 1(DE)

(72) Erfinder: **Peter, Hans-Joachim, Dr.**
Goldregenstrasse 36
D-6500 Mainz 21(DE)

(74) Vertreter: **Zumstein, Fritz, Dr. et al,**
Dr. F. Zumstein Dr. E. Assmann Dipl.-Ing. F. Klingseisen
Bräuhausstrasse 4
D-8000 München 2(DE)

(54) **Imprägnierspray mit Hydrophobierversärkung für Leder und Textilien sowie dessen Verwendung.**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Imprägnierspray für Leder und Textilien auf der Grundlage von Fluorcarbonharzen, Lösungsmitteln und Treibmitteln, das durch die zusätzliche Anwesenheit von Polyacrylat-Hydrophobiermitteln gekennzeichnet ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0210656

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 0532

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	US-A-3 282 905 (R.W. FASICK et al.) * Spalte 1, Zeilen 13-16; Spalte 4, Zeilen 11-16; Spalte 6, Zeile 57; Anspruch 1 *	1-5	C 14 C 9/00 D 06 M 15/19
X	US-A-3 256 230 (R.E. JOHNSON et al.) * Spalte 1, Zeilen 11-29; Spalte 6, Zeilen 1-36; Ansprüche *	1-3	
A	TEXTILE RESEARCH JOURNAL, Band 51, Nr. 9, September 1981, Seiten 579-587, Princeton, New Jersey, US; B.M. Latta et al.: "Oily-soil release for easy-care cotton fabrics"	1	
A	GB-A-1 147 169 (UNION CHIMIQUE-CHEMISCHE BEDRIJVEN) * Seite 2, Zeilen 122-129; Ansprüche *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 14 C D 06 M
A	FR-A-1 449 106 (DU PONT)	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-07-1987	Prüfer VON KUZENKO M.T.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)